

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009806380

WPI Acc No: 1994-086235/ 199411

XRAM Acc No: C94-039614

Fullerene(s) prodn. under stabilised conditions - by adding to raw material for heat plasma and carbon-contg. cpd. to effect decomposition, controlling speed of plasma gas supply, cooling reaction gas and sepg. prods.

Patent Assignee: MITSUI ENG & SHIPBUILDING CO (MITB)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6032606	A	19940208	JP 92188077	A	19920715	199411 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92188077 A 19920715

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6032606	A		7	C01B-031/02	

Abstract (Basic): JP 6032606 A

Method comprises (a) introducing a raw material for heat plasma and carbon contg. cpd. into a heat resistant material, to heat and decompose the carbon contg. cpd., (b) controlling the speed of the plasma gas supply, the speed of the carbon contg. cpd. supply, and the energy supply so that the C contg. cpd. remains in a predetermined temp. range for a predetermined time, (c) cooling the reaction gas to collect the solid content and (d) sepg. the fullerenes from the collected material.

USE/ADVANTAGE - The raw material can remain in the optimal reaction temp. region for an optimal length of time. Fullerenes can be synthesised without supplying excess O2 or without supplying O2 at all. The fullerenes can be produced under stabilised conditions and continuously for a long time.

Dwg.0/4

Title Terms: PRODUCE; STABILISED; CONDITION; ADD; RAW; MATERIAL; HEAT; PLASMA; CARBON; CONTAIN; COMPOUND; EFFECT; DECOMPOSE; CONTROL; SPEED; PLASMA; GAS; SUPPLY; COOLING; REACT; GAS; SEPARATE; PRODUCT

Derwent Class: E36; L02

International Patent Class (Main): C01B-031/02

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-U; E11-Q; L02-F05; L02-H04; L03-D

Chemical Fragment Codes (M3):

01 G000 G830 M280 M320 M415 M424 M510 M520 M530 M541 M720 M782 M903
M904 N104 N164 N515 Q431 Q453 R23754-M R23754-P R23755-M R23755-P
90000 90001

Ring Index Numbers: 90000; 90001

Specific Compound Numbers: R23754-M; R23754-P; R23755-M; R23755-P

特開平6-32606

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

(51) Int.Cl.⁵

C 01 B 31/02

識別記号

1 0 1 Z

庁内整理番号

Z A A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-188077

(22) 出願日 平成4年(1992)7月15日

(71) 出願人 00005902

三井造船株式会社

東京都中央区築地5丁目6番4号

(72) 発明者

入江 隆博

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船

株式会社千葉事業所内

(72) 発明者

村田 勝英

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船

株式会社千葉事業所内

(72) 発明者

松本 正文

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船

株式会社千葉事業所内

(74) 代理人

弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン類の製造方法

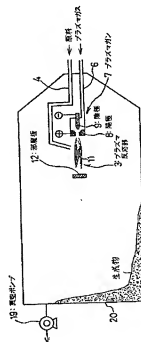
(57) 【要約】

【目的】 フラーレン類の製造効率を向上する。

【構成】 プラズマガン7から発生された熱プラズマ11中に、ベンゼンやCS₂などの含炭素化合物原料がキャリアガスと共にノズル4に連続的に供給され、耐熱材料製の邪魔板12を設けたプラズマ反応部3で反応してフラーレン類およびスス等が生成する。この生成物が冷却され、チャンバ20内において捕集される。ガス原料はそのままキャリアガスと共に供給される。フラーレン類の生成に好適な温度及び時間だけ原料が邪魔板12の周囲の反応域に滞留するように原料やプラズマガスの供給量、エネルギー投入量を制御する。

【効果】 フラーレン類の生成効率が極めて高く、長時間に亘って安定してフラーレン類の製造を行なうことができる。

図 1 図



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱材料製の部材に熱プラズマ及び含炭素化合物の原料を導入して該含炭素化合物を加熱・分解させ、この際、含炭素化合物が所定の温度範囲に所定時間滞在するようにプラズマガスの供給速度、含炭素化合物の供給速度及びエネルギー供給量を制御し、この反応ガスを冷却して固形物を捕集し、この捕集物よりフラーレン類を分離することを特徴とするフラーレン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフラーレン類を効率良く製造する方法に関する。

【0002】

【従来技術】 フラーレン類は C_{60} 、 C_{70} などの高炭素数の閉じたかご状の炭素同素体である。 C_{60} は切頭正20面体のサッカーボール様の分子構造を有したものである。

【0003】 従来のフラーレン類の製造方法には、黒鉛を蒸発（例えばレーザー照射による気化、高電流密度の抵抗加熱による気化、黒鉛電極間アーク放電発生等による気化）させ、生成した炭素ガスを冷却する方法が知られている。

【0004】 フラーレン類の製造方法の別の従来法としてベンゼン/ O_2 /Ar予混合ガスを低下で燃焼させ、生成したガスを冷却する方法がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前者のフラーレン類の製造方法には、導電性の固体黒鉛（気化分解熱が大きく、気化温度が高い）を用いなければならず、蒸発速度が低く、さらにエネルギー効率が高い（1%未満）という問題がある。また、連続的な原料供給が困難であるという問題もある。

【0006】 後者のフラーレン類の製造方法においては、温度条件の制御幅が定常燃焼温度範囲に限られ、燃焼到達温度が1800K程度のため、原料の完全な熱分解は困難である。また、必要以上に O_2 を供給すると、燃焼により損失する原料量が増え、さらに生成したフラーレン類を酸化分解する恐れもあり、加熱（定常燃焼）に必要な O_2 量とのバランス・最適化が困難であるという問題がある。

【0007】 従って、これらの従来法はフラーレン類の大量製造法としては不向きである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明のフラーレン類の製造方法は、耐熱材料製の部材に熱プラズマ及び含炭素化合物の原料を導入して該含炭素化合物を加熱・分解させ、この際、含炭素化合物が所定の温度範囲に所定時間滞在するようにプラズマガスの供給速度、含炭素化合物の供給速度及びエネルギー供給量を制御し、この反応ガ

2

スを冷却して固形物を捕集し、この捕集物よりフラーレン類を分離することを特徴とするものである。

【0009】 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0010】 本発明において、熱プラズマを発生させる方法としては、特定種のプラズマガスを加熱電離する方法が好ましい。具体的には直流アーク放電プラズマジェット式プラズマガン機構や、100kHz～10GHz程度の高周波誘導熱プラズマ発生機構が例示される。

10 【0011】 なお、直流アーク放電プラズマジェット発生機構と高周波誘導熱プラズマ発生機構を併用して熱プラズマを発生させるようにしても良い。この場合、広い容積にわたって原料供給速度の変化に対して安定な熱プラズマを発生でき、フラーレン類を高速度で大量に合成できる。

【0012】 このプラズマガスとしては、He、Ar、またはHe/ H_2 、Ar/ H_2 、He/ O_2 、Ar/ O_2 、He/Ar/ H_2 、He/Ar/ O_2 、He/Ar/ H_2 / O_2 もしくはHe/Ar/ H_2 / O_2 が好ましい。このガスを適切な手段を用いて加熱電離させ、熱プラズマを発生させる。熱プラズマの最高到達温度は2000K以上、好ましくは3500～15000Kがよい。

【0013】 熱プラズマ中に供給された原料は、フラーレン類の生成に適するように、一度2000K以上、好ましくは2500K以上まで加熱された後、放熱される。この時、1300K以上の温度域に1～500ms、好ましくは2500～1300Kの温度域に10～100ms滞在させるようにする。

【0014】 この熱プラズマよりなるプラズマ反応部の内圧は10～300Torrに保たれるのが好ましい。

30 【0015】 ここで、この熱プラズマ中に含炭素化合物原料を供給して加熱・反応させ、生成物を冷却することによるフラーレン類の製造方法においては、熱プラズマを発生させるのに用いるガス（プラズマガス）の流量が多い場合等、供給した原料が十分加熱されないように流出し、完全なプラズマ反応が起こらずフラーレン類の収率が下がり易いという問題があり、逆に長時間高温に置くと同様に、フラーレン類が合成できず、収率が低下するおそれがある。また、反応部の温度が制御できないと温度制御の目安がなく、制御因子もわかりにくい。

【0016】 このような問題を解決すべく、本発明では、耐熱材料製反応用部材に、原料及び熱プラズマを導入して反応させ、その際に原料が所定の温度範囲に所定時間滞在するように、プラズマガス及び原料供給速度とプラズマ発生時の供給エネルギーを制御するようにしている。この反応用部材としては、例えば円筒状のものを使う。この制御のために、高温用熱電対やパイロメータなどの温度モニターによって反応域の温度を検知し、プラズマガス、原料の供給速度及びエネルギー投入量を制御

3

する。また、前記耐熱材料製の反応用円筒の形状、大きさ、肉厚、材質等を選定することによってこの制御を行なっても良い。

【0017】さらに、該反応用円筒に加熱手段や冷却手段を設け、これによって反応域の温度制御を行なっても良い。

【0018】なお、該耐熱材料製反応用円筒の代わりに耐熱材料製の邪魔板を1枚ないし複数枚設け、上記の温度及び滞在時間を制御しても良い。この制御のために必要があれば、高温用熱電対などの温度モニタによって該邪魔板の温度を検知して反応部の温度を見積る。反応部温度が計測できると、温度制御の目安となり、制御因子もわかりやすい利点がある。なお、必要に応じ、反応用円筒や邪魔板に付着した反応生成物を採取等によって除去する。また、円筒や邪魔板といったいくつかの形状の部材を併用してもよい。

【0019】この熱プラズマ中に供給される含炭素化合物原料としては、炭素原子数比が全体の65%以下含有する化合物であることが好ましい。これらは一般に、含炭素化合物原料の内でも完全な熱分解が比較的容易で、安価な原料であるため、高い効率でフラレン類を安価に合成できる。

【0020】具体的に、該原料としては、有機物の場合は次のような化合物が好ましい。

【0021】ベンゼン、ビリジン、シクロペンタジエン、ピロール、フラン、チオフェン等の単環の芳香族化合物および複素芳香族化合物、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、ナフタレン、キノリン、インデン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、アントラセン、アクリジン、フェナントレン、フェナントリジン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、アセナフチレン、ビレン、フルオランテン等の縮合多環芳香族化合物および縮合多環複素芳香族化合物、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、ピフェニル、2'-（または4、4'-）ビピリジン、 α -（または m -もしくは p -）テルフェニル等の多環系環集合芳香族化合物および多環系環集合複素芳香族化合物、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、 α -（または p -）ベンゾキノリン、1、4-ナフトキノリン、9、10-アントラキノリン、9-フルオレン等の芳香族ケトンおよびキノリン、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、エチレン、1-ブテン、1、3-ブタジエン、アセチレン、1-ブチン、1、3-ブタジエン等の不飽和脂肪族炭化水素、もしくはそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体、メタン、エタン、プロパン、 n -（またはイソ）ブタン、 n -（またはイソ）ペンタン、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、 n -ヘキサン、 n -オクタン等の飽和脂肪族炭化水素、もしくは

4

はそれらのメチル、ヒドロキシ、またはメルカプト置換体。

【0022】また、無機物では、 CS_2 、 CO 等が該原料として好ましい。特に CS_2 の場合、有機物の場合に必須な脱水素反応を経ることなく極めて容易に熱分解され、フラレン類が合成できる。 H_2 が含まれないプラズマガスによるフラレン類の合成では、無機物原料の場合、有機物の副生成がないので、生成物からのフラレン類の分離精製が容易である。

【0023】上述の原料は、一般に、含炭素化合物のうちでも完全な熱分解が比較的容易で、しかも気体であるか又は原料供給時に簡単に気化させて連続供給できる安価な原料であるため、高い効率でフラレン類を安価に合成できる。

【0024】以上の含炭素化合物原料は、単独で、または2種以上を組合せて用いる。

【0025】熱プラズマ中で分解によって生じた炭素がクラス化し、フラレン類が生成する。このフラレン類を含む生成物は、冷却され、固相分として捕集される。

【0026】反応生成物を含むガスの冷却方法としては、プラズマガス/反応生成物の自然放冷もしくは断熱膨張によるもの；低温の H_2 、 N_2 および Ar などのいづれかもしくは混合された不活性ガス（被化ガスを含む）をプラズマガス/反応生成物に加えることによるもの；熱交換冷却たとえば水冷壁へのプラズマガス/反応生成物の接触によるものなどがある。この際、生成したフラレン類の変性や未凝固による流出を防ぐため、できるだけ迅速に400℃以下、好ましくは100℃程度以下まで冷却部で冷却する。冷却に必要な排熱量は、プラズマガスおよび原料供給速度とプラズマ発生のための供給エネルギーの大きさに依存する。

【0027】こうして冷却・固化された生成物は捕集手段（例えば捕集壁および/またはバグフィルタなど）により捕集される。放冷や熱交換によって冷却する場合は、冷却手段と捕集手段とを兼ねることもできる。また、プラズマガスと反応部をチャンバに収容する場合、該チャンバ内壁を冷却捕集容器として用いることもできる。

【0028】生成物が捕集手段で完全に捕集されるようにするのが好ましい。このためには、捕集手段におけるガスの流速が好ましくは $1m/s$ 以下になるように捕集手段の形状を定める。なお、プラズマ反応の過程で、多くの場合副生成物として有機物やスなどが生じ、この場合はフラレン類とこれらの混合物が捕集される。捕集された生成物の分離法には、生成物の再加熱・揮発ガスの再冷却による逆昇華、フラレン類が可溶性溶媒による抽出などがある。これらは適宜組合せて用いても良い。

【0029】なお、特に抽出の場合のように、高温でフ

5

ラーレン類を変質させる恐れがある溶媒等を使用して分離する場合は、原料供給系からプラズマ発生系、プラズマ反応部、冷却系、捕集系に至る経路と、この分離系とを完全に隔離して操作することが好ましい。この時、あらかじめ機械的に脱離させ、脱離した生成物を気密・隔離された抽出器まで移送してから行なうとよい。逆昇華の場合も、まず機械的に脱離させ、気密・隔離された逆昇華器まで移送させた後行なうのが好ましい。

【0030】逆昇華によってフラーレン類を分離する場合は、He、N₂、およびArなどのいずれかもしくは混合された不活性ガスの雰囲気下において適切な温度まで加熱した後、揮発ガスを冷却して回収する。この加熱温度は、例えば10⁻⁴ Torrでは400℃程度以上、常圧では500℃程度以上が好ましい。また冷却温度は100℃以下が好ましい。

【0031】また、抽出によってフラーレン類を分離する場合は、溶媒として生成フラーレン類を化学変化させずによく溶解する揮発性の溶媒、例えば炭素数10以下の液状の飽和もしくは不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、CS₂、ピリジンなどを用いるのが好ましい。

【0032】抽出器としては、パチチ抽出器、例えばソックスレー抽出器などを用いることができる。この時、加熱や超音波照射等で抽出を進めることもできる。これらの方法では、フラーレン類は副生成物のススなどから分離されて回収される。

【0033】この後、必要があればフラーレン類を液体クロマトグラフィーまたは超臨界流体クロマトグラフィー等によって単離し、精製する。

【0034】以上のフラーレン類の合成方法において、原料供給系からプラズマ発生系、プラズマ反応部、冷却系、捕集系に至る経路内は、全て外気から遮断されている。外気と遮断するには、第1図のように、真空ポンプ19によって排気されたチャンバ20内に、該経路の部材全体または主要部分を設置すればよい。なお、該経路内だけを配管系として構成し、外気から遮断しても良い。

【0035】

【作用】本発明のフラーレン類の製造方法によると、含炭素化合物原料が熱プラズマ中で必要だけ且十分に加熱され、フラーレン類の合成に適する温度に適切な時間だけ滞留される。これらの原料は黒鉛に比べて分解温度が低く分解速度が速いので、熱プラズマ中の滞在時間内で十分に加熱・分解でき、エネルギー効率よく迅速にフラーレン類を合成できる。さらに、原料の加熱・分解を燃焼によって行なう方法と異なり、過剰なO₂を供給せずに、あるいは全くO₂を供給せずにフラーレン類を合成できる。このようなことから、フラーレン類の大量製造法として、極めて有効である。

【0036】

【実施例】

6

実施例1

第1図は、直流アーク放電プラズマジェットによって熱プラズマを発生させるフラーレン類の製造方法を示す縦断面図である。

【0037】プラズマガス供給管6が接続されたプラズマガン7は円筒状陽極(銅または黒鉛製)8と中央の陰極(タングステンまたは黒鉛製)9からなる。前述のプラズマガスが陰極9から陽極8方向に流れ、十分に混合される。陽極8と陰極9の間に直流電圧を印加しアーク放電させて、陽極8の下流に熱プラズマのジェット11を生ぜしめる。両極は損耗しないよう水冷する。この下流に連続的に含炭素化合物原料をキャリアガスと共に原料供給ノズル4から供給し、その下流側にプラズマ反応部3を設けて反応させる。プラズマガン7はチャンバ20内に配置されている。チャンバ20内は排気ポンプ19により排気されている。

【0038】陽極8から約30cm下流の位置に5cm角のα-炭化硅素(SiC)や黒鉛などの耐熱材料製の邪魔板12を設置し、これに原料/プラズマジェットを当てる。

【0039】該邪魔板12はプラズマ加熱されるため、その周囲を熱輻射によって加熱するヒーターとして働き、周囲に好適な温度のプラズマ反応場を形成する。この時、反応中の原料が1300K以上の温度域に1~500ms、好ましくは2500~1300Kの温度域に10~100ms滞在するように、プラズマガン7の供給電力、及びプラズマガス供給量を定める。邪魔板12の温度を熱電対で検出すること等によってプラズマ反応場の温度をモニタし、適切な範囲にあるようにプラズマ条件を制御する。邪魔板12は複数枚設けても良い。邪魔板12の配置を適正化することによってフラーレン類の生成効率を最適化できる。生成物はチャンバ内壁に付着する。

【0040】第1図の装置において、原料としてベンゼンを3ミリリットル/分の速度でHeをキャリアガス(流量2リットル/分)として原料供給系から供給した。このベンゼンは、ヒータ式予熱器で80℃に予熱され、気化されて、ノズル4に供給され、プラズマガン7の約2cm下流にて熱プラズマ11中へ供給される。

【0041】プラズマガスとしては、Arを20リットル/分、Heを20リットル/分の割合で供給した(以上、流量は全て常温常圧時換算)。

【0042】その他の主な条件は次の通りである。

【0043】

プラズマガン電力	25~40kW (水冷損失込)
反応部内圧	55 Torr
反応部温度	1200~1500K
プラズマジェット内原料滞在時間	約1ms

その結果、30minの原料供給でスス状物質(含

7

C₆₀、C₇₀) 約30gが容器13の内面に付着・生成した。この生成物をかき出し、トルエン抽出したところ、その内のジエチルエーテル不溶成分(フラーレンC₆₀+C₇₀)は最多時の試行で約0.2gであった。

【0044】第2図に該不溶成分のトルエン溶液中における紫外-可視吸収スペクトルを示す。該不溶成分のスペクトルは、314nm、334nm、363nm、381nm、407nmにピークもしくはショルダを、また460~480nm付近になだらかなピークを持ち、参照データの標準試料のC₆₀とC₇₀のスペクトルの和になっていることがわかる。

【0045】また、第3図に該不溶成分の電子衝撃イオン化マスペクトルを示す。C₆₀およびC₇₀のそれぞれの1価および2価陽イオンの質量数/電荷に相当する720、360(C₆₀)および840、420(C₇₀)のピークが見られる。これより、フラーレンC₆₀およびC₇₀が合成されたことが確認された。

【0046】比較例1

実施例1において、上述の邪魔板12を設置しなかった場合は、熱プラズマの発光部の周囲温度が、邪魔板12を設置した場合に比べ、より大きな温度勾配で低下することがわかった。(なお、この測定は、周囲に位置を変えて熱電対を設け、付近の温度分布を求める方法によった。)例えば、熱プラズマ中、温度が~1500Kの点の近傍において、1300K以上の温度域の容積は、邪魔板が該位置に1枚設置された場合の方が、邪魔板がない場合に比べ、より大きかった。この場合、邪魔板がある場合の方が、フラーレン類の生成に適する温度域が広がるということがわかった。また、生成するC₆₀+C₇₀の量(トルエン抽出物中のエーテル不溶成分)は、実施例1と同一の条件下では、30分間で0.05g止まりであった。

【0047】実施例2

第4図は、フラーレン類の生成方法の別の実施例を示す縦断面図である。この実施例は、プラズマガン7の下流に反応筒34を設ける。この反応筒34は、黒鉛、SiC等の耐熱材料製である。

【0048】この反応筒34は熱プラズマの保温壁として働き、好適な温度のプラズマ反応部3を形成する。この反応筒34においては、熱プラズマの入射する入口内側からのプラズマ加熱と外側への放熱のバランスによって、その温度分布が定まる。フラーレン類を生成させるため、反応中の原料が1300K以上の温度域に1~500ms、好ましくは2500~1300Kの温度域に10~100ms滞在するように、プラズマガン7の供給電力、プラズマガス供給量、及び反応筒34の長さ、直径、肉厚を定める。反応筒34の温度を熱電対で検出

8

すること等によって、反応筒34の内部におけるプラズマ反応場の温度をモニタし、適切な範囲にあるようにプラズマ条件を制御する。

【0049】さらに必要がある場合は、第4図に示したように、反応筒34の外周の一部又は全面に、外部温度制御による温度制御器34aを設置しても良い。この時、温度制御器は、反応筒の温度が高すぎる場合には冷却器として、また、低すぎる時はヒータとして働く。また、反応筒34の一部分を冷却し、他の一部分を加熱することによって、フラーレン類の生成に適する温度分布を設定しても良い。実施例1と同一の条件で、温度制御器34aで反応筒を1700℃に保って製造を行なった所、30分間でC₆₀+C₇₀が0.3g生成した。

【0050】なお、必要があれば、定期的に耐熱材料製の剥離器によって反応筒34の内面に付着する生成物(フラーレン類が混入している場合もある。)を掻き取る。

【0051】第4図の反応筒34と、第1図に示したような1枚又は複数枚の邪魔板12を組み合わせて用いると、フラーレン類の生成に適する温度域を確実に形成できる。

【0052】

【発明の効果】以上の通り、本発明のフラーレン類の製造方法によると、原料を最適反応域に最適時間滞留させ得ると共に、過剰なO₂を供給せず、あるいは全くO₂を供給せずにフラーレン類を合成できる。従って、フラーレン類を安定して製造でき、しかも長期間に亘って連続製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例方法に用いられるフラーレン類製造装置の縦断面図である。

【図2】本発明の実施例における生成フラーレン類の分析結果(トルエン溶液の紫外-可視吸収スペクトル)である。

【図3】本発明の実施例における生成フラーレン類の別の分析結果(電子衝撃イオン化マスペクトル)である。

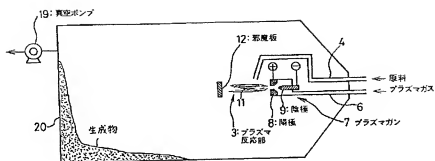
【図4】別の実施例方法に用いられるフラーレン類製造装置の縦断面図である。

【符号の説明】

- 7 プラズマガン
- 8 陽極
- 9 陰極
- 12 邪魔板
- 19 排気ポンプ
- 20 チャンバ
- 34 反応筒

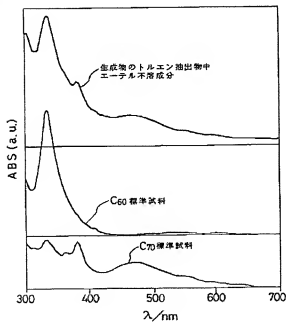
【図1】

第 1 図



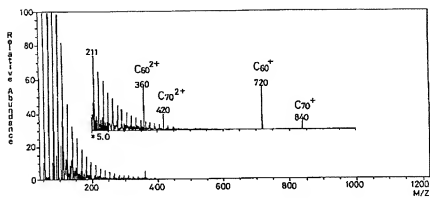
【図2】

第 2 図



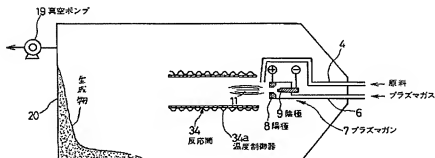
【図3】

第3図



【図4】

第4図



フロントページの続き

(72)発明者 八田 直樹

千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船
株式会社千葉事業所内